

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 880.907



1.320.754

Classification internationale :

C 01 b

## Particules d'anhydride de l'acide phosphorique enrobées et procédé de préparation.

Société dite : STAUFFER CHEMICAL COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 4 décembre 1961, à 16<sup>h</sup> 51<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 4 février 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 11 de 1963.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 5 décembre 1960, sous le n° 73.803, aux noms de MM. George I. KLEIN, Leo B. POST et Ralph E. NEWBY.)

La présente invention concerne l'anhydride de l'acide phosphorique traité comportant comme substance d'enrobage un produit de réaction complexe d'ammoniac et d'anhydride de l'acide phosphorique et une nouvelle méthode pour les préparer.

La demande est en partie, la suite de la demande USA en cours, n° 36.846, déposée le 17 juin 1960 par la demanderesse pour : « Apparatus for processing phosphonic acid anhydride ».

L'anhydride de l'acide phosphorique (alternativement désigné ci-après par  $P_2O_5$ ) est un produit commercial bien connu, utilisé principalement comme ingrédient pour engrais, comme catalyseur, comme intermédiaire chimique et comme agent de conditionnement. La grande rapidité avec laquelle il réagit avec l'humidité atmosphérique et avec des substances aqueuses et non aqueuses, considérée comme un avantage marqué dans beaucoup d'applications, peut constituer un inconvénient sérieux là où une manipulation importante du produit est exigée telle que dans certaines applications comme engrais. Le tube commercial classique d'anhydride de l'acide phosphorique réagit violemment, même lorsqu'il est ajouté à de l'eau complètement froide et il commence à entrer en déliquescence en l'espace de quelques secondes après exposition à l'atmosphère. L'extraction même de ce  $P_2O_5$  d'un fût scellé (emballage commercial approprié pour un tel produit) peut poser des problèmes, étant donné que l'eau est très rapidement absorbée lorsque le joint est rompu, pour fournir une croûte collante, qui adhère à l'outil de déchargement ou empêche l'écoulement libre du contenu du fût. Un tel  $P_2O_5$  ne peut, évidemment, être aisément manipulé à l'aide d'une pelle ou d'un dispositif d'épandage normalement utilisé pour répandre de l'engrais sur le sol. Le  $P_2O_5$  ne peut, pour une utilisation quelle qu'elle soit, conditionnement de sol, catalyseur, etc., être manipulé, entreposé ou expédié par bateaux sans précautions soigneuses pour éviter l'humidité atmos-

phérique. Les problèmes relatifs aux transformations chimiques du  $P_2O_5$  sont également malaisés. La formation des acides du phosphore, par exemple, à partir de  $P_2O_5$  solide et d'eau est accompagnée de sifflements, de projection, de fumées et il se produit une montée en température rapide lorsque les deux corps entrent en contact. En résumé, la réactivité caractéristique élevée du  $P_2O_5$  rend très difficile sa manipulation, et son emploi pour différentes applications.

La présente invention a donc pour objet une substance constituée essentiellement de particules de  $P_2O_5$ , possédant une réactivité plus faible que celle du  $P_2O_5$  précédemment mentionnée et pouvant être manipulée et utilisée sans inconvénients et sans nécessiter les précautions prises jusqu'à présent dans différentes applications où elle est exposée à l'action de l'eau, soit à l'état de vapeur soit à l'état liquide.

La présente invention a également pour objet un engrais et une composition de conditionnement du sol comprenant un pourcentage élevé de  $P_2O_5$ , sous forme solide, facile à répandre et convenant à l'application directe sur ou en mélange avec la terre ainsi qu'une méthode de fabrication des produits de cette invention.

D'autres caractéristiques apparaîtront au cours de la description ci-après.

La demanderesse a découvert que l'on pouvait faire réagir de façon contrôlable l'ammoniac gazeux avec des particules de  $P_2O_5$  pour former autour de telles particules, des revêtements individuels, uniformes et continus, constitués par un produit de réaction complexe d'ammoniac- $P_2O_5$  légèrement soluble dans l'eau. Ainsi enrobé, le  $P_2O_5$  possède une réactivité largement amoindrie lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau ou avec d'autres substances qui, normalement, provoqueraient une réaction violente.

Au premier abord, le phénomène d'enrobage de la présente invention peut paraître anormal par rap-

port aux modes de réaction antérieurs connus entre le  $P_2O_5$  solide et le gaz ammoniac. A titre d'exemple, la technique antérieure donne des produits sensiblement différents de ceux de la présente invention, bien que soient utilisés les mêmes réactifs. Celle-ci indique des procédés où l'on fait réagir le  $P_2O_5$  et l'ammoniac gazeux en agitant vigoureusement le milieu réactionnel, ce qui se traduit par une réaction totale du  $P_2O_5$  avec l'ammoniac avec formation d'un produit homogène. Des produits de réaction non homogènes se forment également en modifiant les conditions opératoires. On a trouvé, par exemple, que si on fait passer de l'ammoniac gazeux à travers ou au-dessus d'un lit statique de particules de  $P_2O_5$ , non agité, le lit semble fondre ou se couvrir d'une croûte comportant une couche imperméable de produit de réaction, interdisant ainsi la réaction ultérieure entre le  $P_2O_5$  et l'ammoniac. On peut dire, de façon inexacte d'ailleurs, que par cette dernière méthode, la surface du lit est « enrobée » par le produit de réaction de l'ammoniac et du  $P_2O_5$ . L'examen microscopique de ce produit non homogène révèle cependant que les particules ne sont pas individuellement recouvertes, mais qu'elles ont plutôt réagi sporadiquement pour donner un produit non uniforme.

La demanderesse a découvert que l'on pouvait faire réagir par le procédé de l'invention l'ammoniac gazeux avec des particules de  $P_2O_5$ , pour enrober individuellement de telles particules à l'aide d'une couche uniforme, continue du produit de réaction et que l'épaisseur ou la quantité de ce revêtement pouvait être contrôlée pour conférer la réactivité désirée au produit résultant. Cette différence inattendue entre les composés de la technique antérieure et ceux de la présente invention est essentiellement attribuée aux particularités opératoires de la présente méthode. La raison principale de la différence des produits tient à la quantité et au type de mouvement imprimé aux particules de  $P_2O_5$  en réaction. Les substances selon la technique antérieure se sont formées sous vive agitation ou sans agitation, tandis que la demanderesse a trouvé qu'une agitation lente, accompagnée d'une usure minimale des particules conduisait à la nouvelle composition d'enrobage de la présente invention. Une agitation douce comme celle considérée, est suffisante pour contribuer à l'uniformité du revêtement en assurant un mouvement de particule suffisant, pour exposer de façon continue de nouvelles surfaces de particules, à l'action du gaz ammoniac, tout en étant suffisamment douce pour éviter l'écaillage ou la rupture du revêtement antérieurement formé. Un type d'agitation douce spécialement satisfaisante est réalisée dans un lit fluidisé dense où le  $P_2O_5$  est en suspension en tant que phase dense et à travers laquelle on fait passer l'ammoniac gazeux. Un autre facteur important est

le milieu dans lequel se déroule la réaction. Dans la technique antérieure, le  $P_2O_5$  a souvent été dispersé durant la réaction dans un liquide inerte tel que l'huile minérale. L'action du liquide inerte, surtout lorsqu'on agitait vigoureusement, était d'éliminer apparemment des particules de  $P_2O_5$ , tout produit de réaction; on exposait ainsi davantage de  $P_2O_5$  à l'action du gaz ammoniac. La présente invention utilise seulement une atmosphère gazeuse comprenant de l'ammoniac ou de l'ammoniac et quelque gaz inerte, de préférence anhydre, en contact avec les particules doucement agitées.

Comme il a été mentionné plus haut, une méthode préférée de l'invention comporte le traitement des particules de  $P_2O_5$  maintenues dans une phase fluidisée dense au moyen d'un courant de gaz descendant. On ajoute à ces gaz une quantité contrôlée d'ammoniac gazeux. Les gaz d'échappement renfermant de l'ammoniac n'ayant pas réagi, peuvent être réactivés par apport d'ammoniac gazeux additionnel et recyclés à travers le lit. Les particules traitées sont évacuées du lit, soit de façon continue, soit par charge discontinue. En raison de l'exothermicité de la réaction, la chaleur est continuellement évacuée de façon à maintenir les particules fluidisées à une température au-dessous du point de fusion de l'anhydride de l'acide phosphorique.

Figure 1 représente la meilleure réalisation d'appareil approprié pour la mise en pratique du procédé de l'invention. Il est bien entendu toutefois qu'elle n'est qu'illustrative et non pas limitative et que des modifications dans la disposition, la construction et dans le détail peuvent être apportées sans sortir pour cela du cadre et de l'esprit de l'invention.

Tel que le montre la figure 1, l'appareil comporte un grand récipient vertical ou chambre destinée à abriter un lit de particules fluidisées. Cet élément sera désigné ci-après dans le texte par le terme « collecteur ». Les autres éléments importants restants sont constitués par une chambre de combustion, un séparateur-cyclone, un scrubber, un refroidisseur de gaz et une soufflerie. Cet appareil a été traité avec plus de détail dans la demande précitée de brevet des Etats-Unis en cours, n° 36.846 déposée le 17 juin 1960 au nom de la demanderesse.

La méthode de la présente invention sera maintenant expliquée en regard de l'appareil, mais en insistant tout particulièrement sur le mode opératoire utilisé pour fabriquer les produits de la présente invention. Les brevets déposés au nom de la demanderesse et cités dans ce texte facilitent une meilleure compréhension de la présente méthode.

Dans le processus discontinu, on prépare d'abord une charge préférée de  $P_2O_5$  conforme à l'invention, par oxydation d'un courant de phosphore élémentaire, pénétrant dans la chambre de combustion par la canalisation 1 avec un courant d'air péné-

trant par la canalisation 2 et en faisant passer le  $P_2O_5$  gazeux obtenu, par le conduit 3 et le raccord 5 dans le lit 7 où il est condensé en une forme agglomérée. La méthode de préparation de la charge de  $P_2O_5$  préférée, unique, sphérique et agglomérée dans un appareil similaire est plus complètement décrite dans le brevet français n° 1.305.386 déposé le 11 avril 1961 au nom de la demanderesse. Pour enrober ces particules, en ferme la chambre de combustion (tout en poursuivant la fluidisation) et on injecte dans le système une faible quantité d'ammoniac soit par le lit 7 en ouvrant la vanne 4, soit par le système de recyclage en ouvrant la vanne 24. sans se soucier de la façon dont a été préparé le  $P_2O_5$  solide, celui-ci peut être fluidisé dans le collecteur puis traité à l'ammoniac gazeux pour donner un produit enrobé. L'opération discontinue a donc l'avantage de ne nécessiter qu'un seul appareil pour préparer la charge d'alimentation et pour l'enrober avec le produit de réaction ammoniac- $P_2O_5$ .

Dans le procédé continu, les particules solides de  $P_2O_5$  non traitées, préparées par une méthode quelconque connue ou par la méthode citée plus haut, sont dirigées de façon continue par la canalisation 6 vers un lit préétabli 7 de  $P_2O_5$  traité. Le lit 7 est maintenu à l'état dilaté par un gaz de fluidisation recyclé contenant de l'ammoniac. On injecte d'autre part un courant supplémentaire d'ammoniac dans les gaz de recyclage soit par la canalisation 4 soit par la canalisation 24.

Au cours de la réaction, le lit est refroidi par des plaques de refroidissement verticales 8, comportant des conduits intérieurs ou des espaces vides pour la circulation du fluide. Celles-ci sont placées au-dessus de la grille horizontale de distribution du gaz 12. Un liquide de refroidissement, généralement de l'eau ou un autre liquide, pénètre dans les plaques par les conduites 9 et après avoir absorbé la chaleur les quitte par les conduites 10. Ces conduites peuvent être reliées à la monture 11 qui est fixée par des boulons à la paroi du collecteur.

Le gaz de fluidisation alimentant la chambre à air 13 remonte à travers les étranglements de la grille horizontale de distribution de gaz 12 et s'élève à travers le lit 7. Les gaz quittant le lit 7 franchissent vers le haut l'espace libre contigu 14 et sortent du collecteur par la conduite 15. Les grosses particules en suspension dans ces gaz sont séparées dans un cyclone et renvoyées dans le lit 7 à travers un tube plongeur 16. La pression fluo-statique refoule les produits solides finement divisés du lit à travers la conduite 33 lorsque la pale tournante ou la vanne en étoile est ouverte. Les particules de  $P_2O_5$  traitées sont extraites en continu du collecteur à une vitesse grandement égale à la vitesse d'alimentation et suffisante pour maintenir le lit à un volume sensiblement constant. On maintient de préférence une surpression statique à l'inté-

rieur de l'ensemble du dispositif pour éviter les rentrées d'air dans le système en fonctionnement, dues à des joints mauvais ou à une des conduites reliées à l'atmosphère extérieure. On empêche ainsi l'entrée d'humidité et l'altération de la charge hygroscopique.

Les particules très fines, trop petites pour être séparées dans le cyclone, sont éliminées dans le scrubber qui est un séparateur par voie humide utilisant une liqueur qui ne provoque pas d'humidification sensible. Le scrubber consiste en un lit fixe garni 18 où les gaz entrent en contact avec une liqueur. La liqueur du scrubber ne devra pas être totalement non aqueuse mais devra avoir une composition telle que l'eau retenue n'exerce qu'une faible pression de vapeur, par exemple, de l'acide superphosphorique ou polyphosphorique ayant une teneur en  $P_2O_5$  de 77 % environ.

Les gaz d'échappement quittant le cyclone par la conduite 17 pénètrent dans le scrubber par le bas, et remontent à travers le lit 18 garni d'anneaux de Raschig maintenus sur un support classique 19. Au sommet du scrubber, immédiatement au-dessous de la sortie des gaz, est placé contigu aux parois un écran 20 qui remplit la section horizontale de l'élément. La liqueur du scrubber pénètre dans l'élément par la conduite 21 située entre le lit 18 et l'écran 20. Du fond de la colonne de remplissage, la liqueur s'écoule vers le fond du scrubber d'où elle est évacuée par la conduite 22.

Un refroidisseur pour les gaz de recyclage n'est pas essentiel ou toujours souhaitable, il peut cependant offrir de la souplesse de fonctionnement, une capacité plus grande et c'est pour cette raison qu'il est représenté avec l'appareil. Le courant de recyclage de gaz de fluidisation passe dans le refroidisseur de gaz par la conduite 23 et en sort par la canalisation 25, alors que le fluide réfrigérant pénètre et quitte l'élément par les conduites 26 et 27, respectivement. Une tuyauterie 28 comportant une vanne habituellement fermée et reliée à la conduite 25 joue le rôle d'admission de gaz pour le démarrage de la soufflerie. Les gaz comprimés provenant de la soufflerie sont dirigés vers la chambre à air 13 par la conduite 29. Les canalisations pour le dégagement des gaz en excès provenant du circuit de recyclage sont représentées, reliant la conduite 29 à l'atmosphère et à la chambre de combustion. Les vannes 30 et 31 sont normalement ouvertes alors que la vanne 32 est normalement fermée, livrant ainsi aux gaz un passage vers l'atmosphère extérieure. Toutefois, dans un procédé opératoire alternatif, les gaz peuvent être recyclés à travers la chambre de combustion. Ceci est réalisé avec les vannes 30 et 32 ouvertes et la vanne 31 étranglée ou fermée.

Le revêtement à base du produit de réaction ammoniac- $P_2O_5$  est de composition chimique plutôt incertaine. Il est connu cependant, que de tels pro-

duits de réaction contiennent à la fois des constituants à azote ammoniacal et des constituants à azote nucléaire ou d'amide. Le terme « azote nucléaire » utilisé ici se rapporte à l'azote ne pouvant se dégager sous l'action d'une solution caustique à la manière de l'azote ammoniacal vrai. En outre, on pense qu'une partie au moins du produit de réaction de cette invention est à l'état de polymère. On peut, théoriquement établir un grand nombre de formules de structure chimique possible pour les mêmes proportions réagissantes de  $\text{NH}_3$  anhydre et de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; il est grandement probable que le produit de réaction est un mélange de plusieurs composés différents possédant différents degrés de polymérisation. Des composés de composition chimique voisine ou similaire aux revêtements de la présente invention sont indiqués dans les brevets des Etats-Unis n° 2.122.122 du 25 novembre 1935 au nom de Willard H. Wowlstock, n° 2.163.085 du 15 septembre 1938 au nom de Martin Cliceny, n° 2.713.536 du 7 janvier 1955 au nom de John C. Driskell et n° 2.717.198 du 25 octobre 1951 au nom de Otho C. Jones Campbell et Peter G. Awan.

Une analyse typique de la composition des revêtements de la présente invention, à base de  $\text{P}_2\text{O}_5$  traité, et produits à différentes températures est représentée dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Température de réaction	N total	N nucléaire	N nucléaire
	(en tant que $\text{NH}_3$ )	(en tant que $\text{NH}_3$ )	du N total
	%	%	%
Échantillon 1. - 100 °C	4,1	1,3	32
Échantillon 2. - 150 °C	8,4	2,1	25

On peut réaliser à la surface des particules de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , des revêtements à la fois minces et épais. Par la méthode de l'invention, on peut enrober les cristaux hexagonaux du procédé antérieur et les particules sphériques, agglomérées citées dans la demande de brevet français n° 858.312 déposée le 11 avril 1961 au nom de la demanderesse. Il est cependant préférable d'utiliser pour la mise en œuvre de la présente invention des particules sphériques, agglomérées en raison de la facilité avec laquelle elles sont fluidisées et des enrobages supérieurs qu'elles procurent.

La figure 2 est une microphotographie représentant un produit préféré de l'invention, agrandie environ 210 fois. On remarquera que les particules fortement opaques, sphériques, agglomérées qui constituent les noyaux sont complètement enrobées par des revêtements quelque peu translucides, relativement minces, qui épousent les contours des particules. En raison de la faible profondeur de champ, on peut mieux observer les revêtements sur les particules dans la gamme de dimension moyenne. A

l'aide de l'échelle graduée du microscope et à un agrandissement de 450 fois, on a mesuré les dimensions de quelques-unes des particules représentées sur cette microphotographie. L'analyse du lot dont a été extrait l'échantillon représenté en figure 3 révélait une teneur totale en azote de 8,0 %. Les dimensions sont données dans le tableau suivant :

TABLEAU II  
Dimensions des particules de  $\text{P}_2\text{O}_5$  traitées

Diamètre des noyaux de $\text{P}_2\text{O}_5$ en microns	Diamètre total de la particule en microns	Épaisseur de la couche en microns
55	68	6,5
64	77	6,5
68	84	8,0
84	103	9,5
84	100	8,0
87	103	8,0
94	113	9,5
100	117	8,5

De façon générale, les chiffres montrent que l'épaisseur des couches est indépendante de la dimension du noyau, ne différant pas de plus de quelques microns entre les particules les plus grosses et les plus petites. On a observé la même uniformité d'épaisseur avec des couches beaucoup plus minces et plus épaisses. Cependant, vu la petite dimension des particules et la gamme étendue des épaisseurs de revêtements, il est difficile de caractériser les couches en fonction de leurs dimensions physiques. On peut réaliser une mesure beaucoup plus sûre et reproductible, si l'on caractérise les couches par le pourcentage d'azote total (en  $\text{NH}_3$ ) dans le  $\text{P}_2\text{O}_5$  enrobé. Par ce type de mesure, les produits de l'invention renfermeront moins de 22,4 % environ d'azote total et aussi peu que 0,01 % environ, alors qu'un produit préféré renferme de 0,1 % à 10,0 % d'azote total. Lorsqu'il est question ici du pourcentage d'azote total cela signifie que cet azote est présent dans un produit de réaction complexe ammoniac- $\text{P}_2\text{O}_5$ , légèrement soluble en tant que revêtement autour des particules de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Le produit de l'invention possède une réactivité qui diffère considérablement du  $\text{P}_2\text{O}_5$  pur. Le  $\text{P}_2\text{O}_5$  traité conforme à l'invention réagit moins violemment avec l'eau que le  $\text{P}_2\text{O}_5$  normal. Toutefois, lorsqu'il est broyé, il réagit bien plus violemment avec l'eau. Les diagrammes de rayons X du produit traité, montrent seulement les raies du  $\text{P}_2\text{O}_5$  et l'intensité relative des raies varie de façon inverse avec la teneur en ammoniac du produit. Aussi, l'analyse chromatographique des solutions du produit dans de l'acétate d'ammonium froid établit très bien la comparaison des produits entre eux et avec le  $\text{P}_2\text{O}_5$  pur. Ces constatations semblent indiquer que la substance d'enrobage ne produit pas de modification chimique ou n'affecte pas le degré de polymérisa-

tion du  $P_2O_5$  contenu dans le noyau, mais que les différences de la réactivité observées sont plutôt dues à la barrière relativement non réactive créée par les couches.

Le  $P_2O_5$  traité est beaucoup moins réactif vis-à-vis de l'humidité atmosphérique que la substance de la technique antérieure. A titre de comparaison, le  $P_2O_5$  commercial habituel, non traité, lorsqu'il est placé dans un cristallisoir ouvert exposé à l'atmosphère, commence à montrer habituellement des signes évidents d'absorption d'humidité en l'espace de quelques secondes (mis en évidence par la formation de gouttelettes « d'eau » autour des particules) alors que le  $P_2O_5$  traité de l'invention peut être exposé identiquement pendant 30 minutes, et dans certains cas même pendant plusieurs heures sans aucune affinité notable vis-à-vis de l'humidité atmosphérique. On observe un ralentissement identique de réactivité dans des solutions aqueuses et non aqueuses. D'une manière significative, une fois que la substance traitée commence à s'hydrater ou à réagir, la réactivité tend rapidement à égaler celle du  $P_2O_5$  pur.

Etant donné la grande différence dans la réactivité initiale entre le  $P_2O_5$  de la technique antérieure et les produits de la présente invention, on ne peut utiliser les méthodes classiques de détermination de la réactivité du  $P_2O_5$  pour établir une comparaison entre les deux substances. La substance de la technique antérieure par exemple, pouvait être contrôlée au point de vue réactivité, avec du 2-éthyl hexanol, en mesurant la vitesse de montée de la température, au cours de la réaction exothermique, alors que les produits de la présente invention ne réagissent virtuellement pas avec le 2-éthyl hexanol. On a trouvé, par conséquent, qu'il était plus avantageux de contrôler les produits traités dans le méthanol ou dans des solutions eau-méthanol pour obtenir une comparaison de réactivité mesurable. Le  $P_2O_5$  ordinaire réagit très vite avec le méthanol mais en aucune façon aussi vite qu'avec de l'eau ou les solutions eau-méthanol.

La figure 3 donne une comparaison entre le  $P_2O_5$  ordinaire et le  $P_2O_5$  traité, au cours de leurs réactions exothermiques avec le méthanol et les solutions eau-méthanol, la corrélation entre l'augmentation de température et la réactivité étant bien établie pour le  $P_2O_5$ . Chaque courbe, représentant un échantillon de contrôle différent, comporte le pourcentage d'azote total de l'échantillon examiné et la composition de la solution de réaction. Dans ces essais, la température est déterminée de temps en temps jusqu'à ce que soit atteint un maximum (indiquant en gros une réaction totale).

Les chiffres s'expliquent d'eux-mêmes, démontrant que le  $P_2O_5$  pur non traité réagit complètement en l'espace de 15 secondes environ; le  $P_2O_5$  traité qui a été finement broyé, réagit en l'espace de 25

secondes environ; et le  $P_2O_5$  traité non broyé réagit beaucoup plus lentement que la substance pure ou traitée qui a été broyée. On pourra remarquer de plus que la quantité de revêtement utilisée règle la réactivité c'est-à-dire que des pourcentages plus élevés d'azote total conduisent à davantage de substance non réactive. Alors que le  $P_2O_5$  traité avec 0,21 % seulement d'azote total prend plus de quatre minutes pour réagir totalement, il est beaucoup plus rapide que le  $P_2O_5$  traité avec 0,45 % d'azote total qui ne présente aucune réaction avec le méthanol dans les conditions de l'essai. On a constaté qu'un échantillon traité contenant 0,7 % d'azote total, bien qu'il soit entièrement non réactif dans le méthanol pur, réagissait lentement dans une solution de méthanol à 3 % d'eau. La particularité la plus significative de ces données est la grande variation de la vitesse d'augmentation de la température (réactivité) pour des pourcentages très faibles d'azote total. Il convient de noter que le rapport étroit entre la vitesse d'augmentation de la température et l'azote total est également observé lorsqu'on examine du  $P_2O_5$  traité possédant des couches beaucoup plus épaisses, avec une substance plus réactive (par exemple l'eau).

La dépendance entre la réactivité du  $P_2O_5$  traité et l'épaisseur de la couche d'ammoniac- $P_2O_5$  est un phénomène particulièrement avantageux selon lequel l'épaisseur peut être contrôlée avec précision au moyen de la présente méthode. Selon la méthode préférée de l'invention utilisant un lit dense fluidisé, l'épaisseur de la couche est fonction du temps de séjour des particules dans le lit et de la température du lit. Toutefois à une température donnée, le temps de séjour n'influera sur l'épaisseur de la couche que dans le premier stade de l'exposition à l'ammoniac. Si on élève par la suite la température des particules dans le lit, l'épaisseur de la couche augmentera proportionnellement à la température.

La figure 4 explique clairement l'effet des deux variables sur l'épaisseur de la couche. Les chiffres indiqués sur la figure 4 ont été tirés d'un essai réalisé par un processus intermittent, en chargeant le réacteur à lit fluidisé avec un lit de  $P_2O_5$  non traité et en dilatant par la suite ce lit avec de l'air sec renfermant de 1 à 5 % d'ammoniac gazeux. Pendant la première partie de l'essai le lit a été maintenu à une température de 100 °C. Cette partie de l'essai est représentée sur la figure 4 par une ligne hachurée. Après 12 heures et sans perturber aucune des autres conditions opératoires, la température du lit a été portée à 150 °C. Au début, on peut observer que la teneur en azote total s'élevait à une vitesse assez rapide, devenant stationnaire après six heures environ, puis n'augmentant pas sensiblement à la température initiale du lit avec exposition supplémentaire aux gaz contenant de l'ammoniac. L'augmentation de température du lit à 150 °C après 12

heures provoqua un nouvel accroissement de l'azote total, à grande vitesse, mais à une valeur plus élevée que celle obtenue à 100 °C.

Selon la présente invention, n'importe quelle température située au-dessous du point de sublimation du  $P_2O_5$ , convient à la formation des couches de l'invention faiblement solubles. Il est préférable cependant de se tenir au-dessous de 175 °C, pour éviter la viscosité et pour réduire les difficultés opératoires qui accompagnent la fluidisation à haute température du  $P_2O_5$ . Les températures aussi basses que le point d'ébullition de l'ammoniac, —33 °C, sont accessibles, bien que la température basse préférée se situe aux environs de 90 °C. On peut faire varier la teneur en ammoniac des gaz de contact sans affecter sensiblement les propriétés ou la quantité du revêtement, bien qu'en général des gaz plus riches en ammoniac provoquent la formation d'une couche plus épaisse à une température du lit et en un temps de séjour donnés. Bien qu'il n'y ait pas de restriction à la concentration de l'ammoniac contenu dans le gaz de contact, il est souhaitable lors de la réaction par la méthode préférée du lit fluidisé dans la gamme de température préférée, d'utiliser un pourcentage relativement faible d'ammoniac, tel que 0,1 % à 10 % de  $NH_3$  en volume. Des pourcentages élevés d'ammoniac peuvent néanmoins être utilisés et pour des températures de réaction basses le courant gazeux sera de préférence composé d'ammoniac pur.

*Exemple 1.* — On a d'abord utilisé la méthode indiquée dans la demande de brevet français numéro 858.312 citée plus haut pour préparer la charge d'alimentation préférée selon la présente invention, en condensant l'anhydride de l'acide phosphorique gazeux formée par oxydation du phosphore élémentaire dans l'air sec.

L'appareil utilisé comprenait les éléments représentés sur la figure 1, à l'exception de la grille d'entraînement et du refroidisseur de gaz, et utilisait de l'acide superphosphorique (77 % de  $P_2O_5$ ) comme agent d'épuration. L'échangeur de température se composait, comme indiqué, de deux plaques de spires plates. Un lit préétabli d'anhydride de l'acide phosphorique en grains, préparé dans le même appareil lors d'une opération préalable, a été dilaté en une densité de lit d'environ 640 kg./m<sup>3</sup> en actionnant la soufflerie et en maintenant une vitesse d'écoulement de 0,18 m/sec des gaz s'élevant dans le lit. De la vapeur d'anhydride de l'acide phosphorique contenant 11-170 ppm de vapeur d'eau a été produite dans la chambre de combustion et dirigée par une conduite à l'intérieur du lit fluidisé près du fond où elle a pénétré à une température de 510 à 570 °C environ. On a fait circuler de l'eau de ville à travers les plaques de refroidissement à un débit contrôlé, pour fournir une température du lit de 129° ± 1 °C. Dans ces con-

ditions, la condensation s'est poursuivie pendant de nombreuses heures. Un débit constant de vapeurs de  $P_2O_5$  d'alimentation a été maintenu et du  $P_2O_5$  solide condensé a été retiré du lit à une vitesse à peu près équivalente. Le produit se présentait sous la forme de  $P_2O_5$  hexagonal aggloméré, s'écoulant librement et fortement opaque, en petites sphères ou perles. On a trouvé une densité en volume de ce produit comprise entre 1 072 et 1 184 kg/m<sup>3</sup>.

*Exemple 2.* — En utilisant le même appareil et du  $P_2O_5$  sphérique que dans l'exemple ci-dessus, on a fabriqué la composition enrobée unique de la présente invention.

Avant la fluidisation, le collecteur a été chargé avec 270 kg de  $P_2O_5$ . Ce lit de départ a été dilaté en actionnant la soufflerie et en ajustant le débit de gaz de manière à produire une phase fluidisée dense. Dans cet essai, le scrubber humide a été supprimé, mais dans les essais similaires il a été utilisé pour éliminer les particules fines et l'ammoniac quittant le lit avec les gaz d'échappement. Après avoir atteint un état stable avec une fluidisation uniforme continue, de l'ammoniac gazeux et sec a été injecté dans les gaz de fluidisation de recyclage en amont de la soufflerie. Un courant régulier de gaz ammoniac a été maintenu jusqu'à ce que l'atmosphère de recyclage contienne environ 5 % en volume de gaz ammoniac, puis du gaz ammoniac additionnel a été ajouté pour maintenir cette concentration. Le contact entre les gaz contenant de l'ammoniac et les particules de  $P_2O_5$  fluidisées se traduisit par une réaction exothermique, et la chaleur de réaction a été continuellement évacuée pour conserver le lit à une température de 100-170 °C. Les particules entraînées ont été séparées de la phase diluée en tête et renvoyées vers le lit à travers le tube plongeur. Des échantillons de la masse réactionnelle ont été périodiquement prélevés à partir du lit par la conduite d'évacuation et analysés pour la teneur en azote. Puis on a dirigé du  $P_2O_5$  additionnel à travers la conduite d'alimentation des solides vers le lit fluidisé. L'alimentation en ammoniac gazeux a été poursuivie et de particules traitées renfermant de 3-4 % d'azote total ont été extraites du lit approximativement à la vitesse stoechiométrique à laquelle la charge d'alimentation a pénétré dans le lit. Le produit de cette opération était identique à celui présenté en figure 2, c'est-à-dire qu'il comporte des particules enrobées, agglomérées, sphériques et fortement opaques.

D'autres opérations utilisant sensiblement les mêmes appareillages et méthodes que dans l'exemple 2, ont été effectuées pour produire une large gamme d'épaisseurs de revêtement. Dans la gamme préférée, on a produit, par exemple, des compositions ayant 0,2 %, 0,4 %, 0,7 %, 1,0 %, 2,0 %, 3,0 %, 4,1 %, 5,6 %, 6,0 %, et 8,4 % d'azote total.

Les compositions de l'invention, en plus de leurs

caractéristiques améliorées lorsqu'elles sont utilisées à la place du  $P_2O_5$  courant, sont utiles pour de nouvelles applications et là où autrefois la forme orthorhombique du  $P_2O_5$  était requise. Le  $P_2O_5$  traité peut être employé comme substitut de la forme orthorhombique à action lente pour la décoloration à l'argile et la stabilisation des sols. Dans la technologie concernant ce dernier domaine, on réclamait depuis longtemps un produit de remplacement de l'acide phosphorique, bon marché, de manipulation facile, mais en raison de sa grande réactivité, le  $P_2O_5$  ordinaire suivant la technique antérieure a été jugé inintéressant. Une appréciation des problèmes de stabilisation des sols et l'utilisation de  $P_2O_5$  à action lente comme contribution possible à leur solution est expliquée dans *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 52, n° 10, octobre 1960, pages 857-858.

Les substances en particules qui peuvent être enrobées selon la présente invention sont les formes variées amorphes et cristallines de l'anhydride de l'acide phosphorique. Celles-ci comprennent le  $P_2O_5$  commercial courant cristallisé appartenant à la classe rhomboédrique du système hexagonal (connu par les spécialistes comme forme hexagonale ou forme H du  $P_2O_5$ ) et les deux formes polymères qui appartiennent au système orthorhombique, habituellement désignées par les formes O et O'.

Des variations considérables dans la technique et dans l'appareillage pour l'application des couches sont possibles. On obtient des couches uniformes par la méthode de la présente invention en utilisant un lit fluidisé, agité, à jet continu, turbulent, tombant ou en mouvement de n'importe quel type, pourvu qu'il assure un bon contact entre le  $P_2O_5$  solide et l'ammoniac gazeux sans détruire les couches formées. Les dispositifs appropriés pour l'application des couches, autres que celui décrit dans la réalisation préférée, comprennent des convoyeurs pneumatiques, des convoyeurs rotatifs à agitation, des chambres de pulvérisation et des tours de différents types. Des dispositifs de fluidisation utilisant un lit à jet, à barbotage, à arrosage, immobile ou n'importe quel lit homogène ou non homogène, soit semblable soit différent du lit dense fluidisé présenté, peuvent être employés.

La description détaillée ci-dessus illustre la présente invention sans la limiter et des modifications apparaîtront clairement aux personnes expertes en la matière.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° A titre de produits industriels nouveaux des particules d'anhydride de l'acide phosphorique finement divisées, enrobées d'un des revêtements individuels sensiblement uniforme, continu du produit

de réaction complexe de l'ammoniac et de l'anhydride de l'acide phosphorique, légèrement soluble dans l'eau;

2° Dans une telle composition, les caractéristiques complémentaires suivantes prises isolément ou dans leurs diverses combinaisons techniquement possibles :

a. Lesdits revêtements ont une teneur en azote total, évaluée en  $NH_3$ , comprise entre 0,1 % et 10,0 % par rapport au poids total des particules;

b. Les particules d'anhydride de l'acide phosphorique se présentent sous la forme de sphéroïdes agglomérées, fortement opaques;

c. Les dits revêtements ont une teneur en azote total, évaluée en  $NH_3$  comprise entre 0,1 % et 10,0 % par rapport au poids total des particules;

3° Un procédé de préparation d'anhydride de l'acide phosphorique traité consistant à faire réagir de l'ammoniac gazeux avec des particules d'anhydride de l'acide phosphorique maintenues sous agitation douce et à une température supérieure à  $-33^{\circ}C$  mais inférieure à la température de sublimation de l'anhydride de l'acide phosphorique, pendant une durée suffisante de manière à obtenir le produit suivant 1° et 2°;

4° Dans un tel procédé les caractéristiques complémentaires suivantes prises isolément ou dans leurs diverses combinaisons techniquement possibles :

a. Les particules d'anhydride de l'acide phosphorique sont soustraites à l'influence de l'humidité et sont maintenues sous agitation douce avec de l'ammoniac contenu dans un mélange gazeux anhydre;

b. Le lit de particules d'anhydride de l'acide phosphorique est maintenu à l'état fluidisé;

c. Le mélange gazeux anhydre comportant de l'ammoniac s'écoule vers le haut à travers le lit de particules d'anhydride de l'acide phosphorique à une vitesse suffisante pour maintenir le lit dans un état dense fluidisé;

d. Le lit est maintenu à une température comprise entre  $90^{\circ}-175^{\circ}C$ ;

e. L'alimentation de particules d'anhydride de l'acide phosphorique vers le lit d'anhydride de l'acide phosphorique traité, est effectuée en continu;

f. On extrait ensuite d'une façon continue les particules du lit à une vitesse sensiblement équivalente à la vitesse d'alimentation de l'anhydride de l'acide phosphorique, en retenant les particules d'anhydride de l'acide phosphorique dans le lit pendant une durée suffisante pour l'enrobage avec le produit de réaction complexe de l'ammoniac et de l'anhydride de l'acide phosphorique légèrement soluble dans l'eau.

Société dite : STAUFFER CHEMICAL COMPANY

Par procuration :

HARLÉ & LÉCHOPPIEZ

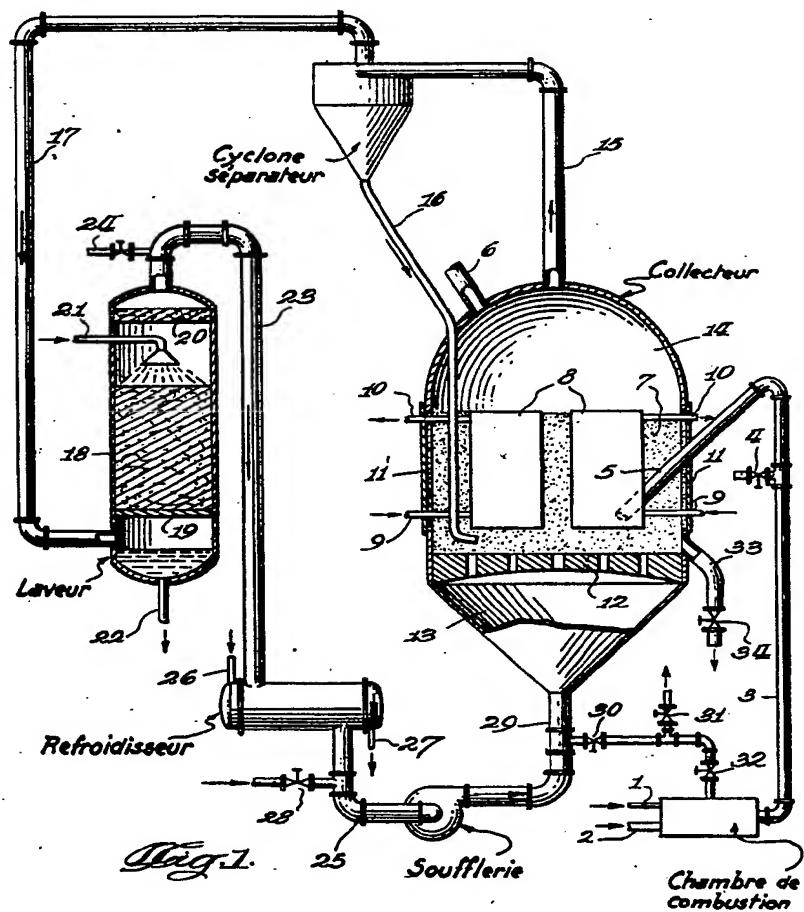
Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15<sup>e</sup>).

Nº 1.320.754

**Société dite :**

**3 planches. - Pl. I**

**Stauffer Chemical Company**

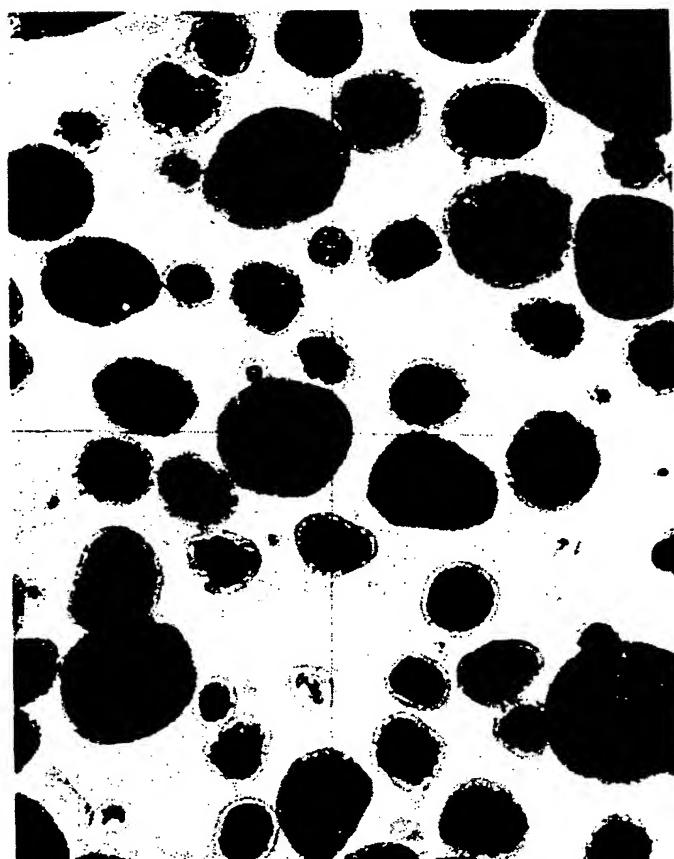


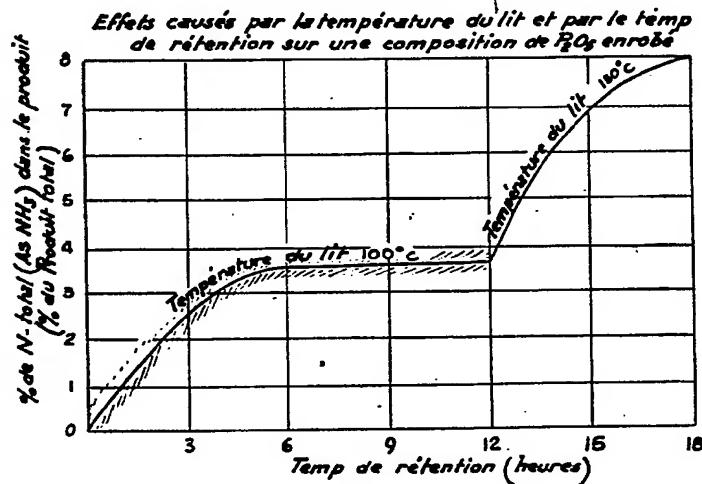
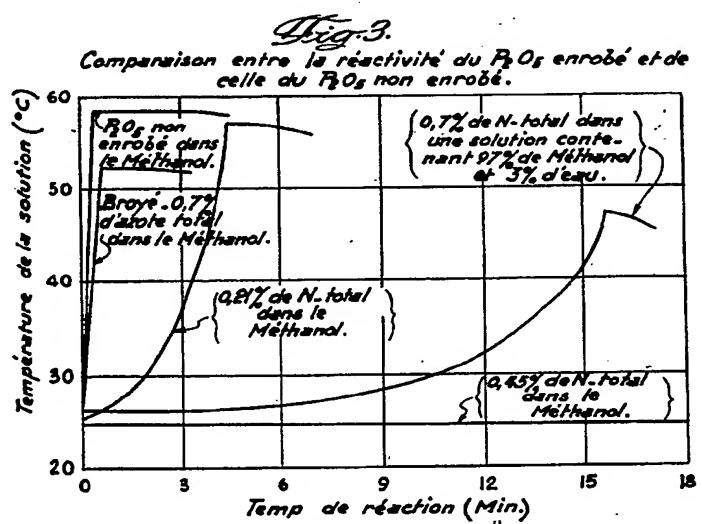
N° 1.320.754

Société dite :  
Stauffer Chemical Company

3 planches. - Pl. II

*Fig. 2.*





*Fig. II.*